

量子力学の一般原理 (2) —学の難きに非ず, 学を解すること難きなり—

Dirac の記法

これまで, ある物理的状態を表すのに波動関数 ψ を用いて, その規格直交性を $\int (\psi_n)^* \psi_m d^3\vec{r} = \delta_{mn}$ のように表したり, 期待値を $\int (\psi_n)^* \hat{O} \psi_m d^3\vec{r}$ のように積分を用いて表してきた. より抽象的に, ある物理的状態を $|\psi\rangle$, あるいは量子数を指定して $|n\rangle$ と表すことにし, 複素共役の状態を $\langle\psi|$, $\langle n|$ と, さらに積分は $\langle\psi|\psi\rangle$, $\langle m|n\rangle$ と表すことがある. これを Dirac の記法という. これまで出てきた式のいくつかを Dirac の記法を用いて表すと

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{mn}, \quad \langle \hat{O} \rangle = \langle\psi|\hat{O}|\psi\rangle$$

と記せる. また, 固有関数の集合の完全性は

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \quad \text{または連続固有値の場合は} \quad \int |p\rangle\langle p| dp = 1$$

で表現できる. なぜならば, $a_n = \int (\phi_n)^* \Psi d^3\vec{r} = \langle n|\Psi\rangle$ なので,

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |n\rangle = \sum_n \langle n|\Psi\rangle |n\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n|\Psi\rangle$$

と表されるからである.

行列を用いた表現

演算子 \hat{O} をある完全系 $\{\phi_n\}$ (\hat{O} の固有関数でなくてよい) に含まれる任意の 2 つの関数で挟んだものを

$$\int (\phi_m)^* \hat{O} \phi_n d^3\vec{r} = \langle m|\hat{O}|n\rangle \equiv O_{mn}$$

と記すことにする. (完全系として \hat{O} の直交化された固有関数の集合を用いれば, O_{mn} は対角化された行列となる.) \hat{O} がエルミート演算子の場合,

$$\int \psi_m^* \hat{O} \psi_n d^3\vec{r} = \int (\hat{O} \psi_m)^* \psi_n d^3\vec{r} = \left(\int \psi_n^* \hat{O} \psi_m d^3\vec{r} \right)^*$$

すなわち $\langle m|\hat{O}|n\rangle = (\langle n|\hat{O}|m\rangle)^* \implies O_{mn} = O_{nm}^*$

が成立するので, 行列 O_{mn} はエルミート行列になる.

時間に依存しないシュレーディンガー方程式 $\hat{H}\psi = E\psi$ で, 波動関数 ψ を完全規格直交系 $\{\phi_n\}$ を用いて $\psi = \sum_n a_n \phi_n$ と展開し, Dirac の記法を用いると

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ \hat{H} \sum_n a_n \phi_n &= E \sum_n a_n \phi_n \\ \sum_n a_n \hat{H}|n\rangle &= E \sum_n a_n |n\rangle \\ \langle m| \text{ を左からかけて } \sum_n a_n \langle m|\hat{H}|n\rangle &= E \sum_n a_n \langle m|n\rangle = \sum_n a_n E \delta_{mn} = E a_m \\ \sum_n H_{mn} a_n &= E a_m \end{aligned}$$

H_{mn} , $\{a_n\}$ をそれぞれ以下のように行列と縦ベクトルと見なすと、この結果は行列 H に対する固有値と固有ベクトルの関係を表している。

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \cdots \\ H_{21} & H_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad \vec{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \implies H\vec{a} = E\vec{a}$$

ユニタリー変換

自分と自分自身のエルミート共役演算子との積が1になるような演算子をユニタリー演算子といい、ユニタリー演算子による変換をユニタリー変換という。

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$$

ユニタリー変換では確率密度が変わらない。

$$\begin{aligned} \int \psi^* \psi d^3\vec{r} &\rightarrow \int (\hat{U}\psi)^* \hat{U}\psi d^3\vec{r} = \int \psi^* \hat{U}^\dagger \hat{U} \psi d^3\vec{r} = \int \psi^* \psi d^3\vec{r} \\ \langle \psi | \psi \rangle &\rightarrow \langle U\psi | U\psi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \end{aligned}$$

物理的に意味のある変換の多くはユニタリー変換である。たとえば、時間に依存するシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ を考えると、形式的には

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle$$

という解が得られる。この場合 $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ が時間推進の演算子になり、これはユニタリーである。

$$(e^{-i\hat{H}t/\hbar})^\dagger e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{i\hat{H}t/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{i\hat{H}t/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = 1$$

ユニタリー演算子を行列で表現したものはユニタリー行列になる。

ハイゼンベルグ方程式

これまでは波動関数に時間依存性があり、それは時間に依存するシュレーディンガー方程式 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle$ を解くことによって得られるとしてきた。しかし、上でみたように時間推進の演算子を用いてユニタリー変換すると

$$e^{i\hat{H}t/\hbar} |\Psi(t)\rangle = |\Psi(0)\rangle$$

波動関数は時間に依存しなくなる。(波動関数の初期条件 $\Psi(0)$ だけを考えればよい。) このとき、物理量の演算子の期待値は、

$$\langle \hat{O} \rangle = \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi(0) | e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \Psi(0) \rangle$$

より、時間に依存する演算子 $\hat{O}(t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ を $\Psi(0)$ で挟むことで計算できる。時間に依存する演算子が満たす方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{O}(t) &= \frac{d}{dt} \{ e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \} = \frac{i}{\hbar} \hat{H} e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} + e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{O} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \left(\frac{-i}{\hbar} \right) \hat{H} \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{O}(t), \hat{H}] \end{aligned}$$

で与えられる。これをハイゼンベルグの運動方程式といい、このように時間発展を演算子に委ねるやり方をハイゼンベルグ表示という。(これまでの波動関数に時間発展を委ねるやり方はシュレーディンガー表示という。)

解析力学でのハミルトン形式では、ポアソン括弧を用いて位置 q と運動量 p の関数である物理量の時間変化を

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}O(p, q) &= \frac{\partial O}{\partial p} \frac{dp}{dt} + \frac{\partial O}{\partial q} \frac{dq}{dt} = \frac{\partial O}{\partial p} \left(-\frac{\partial H}{\partial q}\right) + \frac{\partial O}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} \\ &= \{O, H\}_{PB}\end{aligned}$$

で記述した。このポアソン括弧を交換関係 ($\times(-i/\hbar)$) に変えたものがハイゼンベルグ方程式になっている。ハイゼンベルグ表示での量子力学は古典物理の解析力学を踏襲して発展させた形になっている。